

Разработка и исследование композиционных футеровочных материалов на основе вермикулита Татарского месторождения для замены токсичного асботермосиликата на предприятиях алюминиевой промышленности

А.Ю. Вшивков, Г.Е. Нагибин, М.М. Колосова, О.А. Резинкина

НТЦ Инновационных технологий СФУ, ИИФиРэ СФУ, г. Красноярск

Тел конт: 8-950-981-73-49, e-mail: Apreach@mail.ru

Проблемы энергосбережения и экологической безопасности поставили перед многими отраслями народного хозяйства ряд неотложных задач, среди которых решающую роль играет создание новых теплоизоляционных материалов и производств, обеспечивающих их выпуск. Особенно остро в таких материалах нуждаются регионы Сибири с их суровыми климатическими условиями.

Основным препятствием широкой организации производства изделий на основе вермикулита в России, в частности в Красноярском крае, является отсутствие технологии, обеспечивающей получение дешевого материала со свойствами, удовлетворяющими современным требованиям выполнения изоляционных работ, а также недостаток внимания и отсутствие инвестиций к разработкам.

Между тем, в Красноярском крае имеются большие количества природного сырья, являющиеся отходами промышленных предприятий, которые добывают ниобий, пригодных для получения эффективных теплоизоляционных изделий.

Существующие технологии производства теплоизоляционных материалов предполагают использование высокотемпературных процессов (900-1600°C) либо экологически вредных веществ - асбеста, клееканифольных, смолосапониновых, алюмосульфонафтенных пенообразователей (пенобетон); к тому же связующим в минераловатных изделиях нередко служат органические смолы, что повышает токсичность получаемых изделий и не всегда удовлетворяет санитарно-техническим требованиям./1/

В настоящее время на предприятиях алюминиевой промышленности для изготовления футеровки литейно-распределительных систем применяются материалы на основе асбеста.

Асбест практически инертен и не растворяется в жидких средах организма, но обладает заметным канцерогенным эффектом. У людей занятых на добыче и переработке асбеста вероятность возникновения опухолей в разы больше, чем у основного населения. Чаще всего вызывает рак лёгких, опухоли брюшины, желудка и матки. Фиброгенность и канцерогенность волокон разных видов асбеста очень различна и зависит от диаметра и типа волокон. (рис 1)

С конца XX века была начата кампания по замене асбеста на более безопасные материалы. Пыль асбеста является канцерогенным веществом (при попадании в дыхательные пути). В большой степени опасны виды асбеста, традиционно добываемые и используемые в Европе. Однако длиноволокнистый хризотил-асбест, производимый в России, имеет существенно более низкие показатели токсичности (в десятки раз). В связи с этим, вытеснение асбеста из отечественного производства не всегда имеет под собой рациональные основания, так как «альтернативные» материалы при производстве также вызывают определённую повышенную нагрузку на экологическое состояние окружающей среды.



Рисунок 1 – Виды асбеста: (слева направо) крокодолит, антофиллит, хризотил

Самым опасным считается крокодолит – асбест, имеющий игольчатую структуру, именно он чаще всего вызывает хроническое заболевание – асбестоз.

Клиническая картина асбестоза имеет много общего с силикозом. Больные жалуются на одышку, кашель, боли в груди, анорексию, слабость, повышенную утомляемость. Развивается болезнь обычно медленнее, чем силикоз: первые симптомы ее появляются не ранее чем через 3-5 лет после начала работы в условиях воздействия асбестовой пыли. При физическом обследовании выявляются признаки диффузного пневмосклероза с эмфиземой легких.

Асбестоз часто осложняется пневмониями, нередко ведущими к образованию бронхоэктазов. Как и силикоз, в далеко зашедших случаях асбестоз может привести к правожелудочковой недостаточности на почве легочно-сердечного синдрома, образованию мелкоклеточного рака легких. Вопрос о взаимосвязи

между асбестозом и туберкулезом легких окончательно не решен. Большинство исследователей считают, что асбестовая пыль способствует активации туберкулезного процесса.

Неудивительно, что в настоящее время назрела необходимость замены этих материалов и исключения их из производства из-за его канцерогенных свойств. Это особенно актуально для предприятий экспортеров своей продукции, в связи с тем, что санитарные нормы ряда стран импортирующих алюминий запрещают закупку металла со следами асбеста, и к нарушителям таких требований применяются жесткие санкции.

В качестве футеровочных материалов, не содержащих асбест, в настоящее время широко предлагаются керамические изделия на основе силиката кальция, в том числе и армированного волокнами различных составов/2/. Широкое применение в производстве цветных металлов находят также различные виды волокнистых материалов на основе волокон алюмосиликатного состава, стекловолокна, углеродного волокна и др./3/.

Предлагаемые материалы и технология их изготовления имеют свои достоинства и недостатки. Спрос на них определяется прежде всего качеством, ресурсом работы, и что немаловажно, также их стоимостью.

На территории Сибирского региона и близлежащих областей насчитывается 6 крупнейших заводов алюминиевой промышленности (Красноярск - КрАЗ, Братск - БрАЗ, Саяногорск - СаАЗ 1, СаАЗ 2, Новокузнецк - НкАЗ, Иркутск - ИркАЗ), и на данный момент отстраиваются еще 2 завода - Богучанский - БогАЗ, и Тайшетский - ТаАЗ. Потребность алюминиевой промышленности в теплоизоляционных материалах - 180-200 тонн в год, поэтому сегодня чувствуется острая нехватка в экологически чистых, хим. инертных, долговечных и сравнительно недорогих материалах.

На основании вышеизложенного материала была сформулирована задача: начать исследования по подбору связующих и отработки четкой технологии получения составов и изделий конструкционно - теплоизоляционных материалов на основе вермикулита для подготовки к изготовлению опытных партий, в дальнейшем, внедренных на производство с последующей заменой токсичного асбестомосиликата.

Вермикулит - природный минерал относящейся к группе гидрослюд. При нагревании он обладает способностью вспучиваться и увеличиваться в объеме в 20-30 раз. Средняя плотность вспученного вермикулита составляет 60-200 кг/м³. Он химически инертен, долговечен, экологически безопасен, имеет сравнительно высокую температуру плавления (1240-1400 °С), обладает низкой теплопроводностью (0,04-0,12 Вт/м·К)/1-4/

Следует учесть следующий факт, что вермикулит является попутным материалом при добыче ниобия, что говорит о рациональности использования природных ресурсов. На данный момент комбинат по добыче ниобия Татарского месторождения занимается обогащением и переработкой вермикулитовых слюд.

Использование вспученного вермикулита в качестве легкого пористого наполнителя для получения теплоизоляционных материалов позволяет обеспечить высокие теплоизолирующие свойства за счет не только их высокой пористости, но и способности поверхности этого материала отражать тепловое излучение. Высокая термическая стойкость вермикулитовых высокотемпературных материалов, обусловленная способностью вспученного вермикулита компенсировать температурные напряжения при нагреве.

В различных отраслях промышленности требуется большое количество теплоизоляционных материалов для высокотемпературной изоляции (900÷1250°С) печей, котлов и других агрегатов. В настоящее время эта потребность покрывается в основном, теплоизоляционными керамическими изделиями, изготавливаемыми из диатомита, трепела или огнеупорных глин (пенокерамика), а также перлитокерамическими изделиями.

Современным требованиям к таким материалам в наибольшей степени удовлетворяют так называемые ультралегковесные керамические изделия, изготавливаемые формованием вспененных огнеупорных глиняных масс с последующей сушкой и обжигом. Однако полное удовлетворение потребности в этих материалах сдерживается рядом причин, связанных с нераспространенностью сырьевой базы (диатомиты, трепелы, огнеупорные глины), сложностью технологии изготовления пенно глиняных керамических изделий и, как следствие этого, высокой стоимостью изделий.

Существующий дефицит в высокотемпературных теплоизоляционных материалах может быть значительно сокращен, если для производства их использовать вспученный вермикулит. Поскольку последний не претерпевает каких-либо существенных изменений до температур 1100÷1250°С, при подборе соответствующей керамической связки можно по несколько измененной для обычной керамики технологии производить теплоизоляционные керамические изделия - плиты, кирпич, блоки, скорлупы с температурой применения 900÷1250°С.

Теплоизоляционные вермикулито-керамические изделия могут быть получены по нескольким технологическим схемам так же, как и при изготовлении бетонов с небольшим объемным весом формовка вермикулито-керамических изделий должна производиться с учетом характерных свойств вспученного вермикулита (высокой пористости и сильно развитой поверхности). Главной задачей при изготовлении легковесных вермикулито-керамических материалов является использование масс с возможно меньшим расходом глины и создание достаточной пористости у керамического скелета изделия при обеспечении надлежащей формуемости массы.

Прессованием пластичной смеси вермикулита и сравнительно тощей кирпичной глины можно получить изделия, имеющие после обжига объемный вес 300-500 кг/м³, но прочность их будет невелика

($\sigma_{изг}=0,5\div3,5$ МПа). Применение высокопластичных глин, введение в смесь определенных добавок и использование некоторых технологических приемов обеспечивает получение изделий со значительно более высокими техническими свойствами, чем у асбеста.

При разработке составов композиционных материалов были использованы различные комбинации вермикулита, огнеупорных и органических связующих. В целом выделялись три основные комбинации:

- материалы на основе вермикулита и керамического связующего
- на основе вермикулита и жидкого стекла
- на основе вермикулита и раствора фосфорной кислоты

Для композиционных материалов на основе вермикулита коэффициент теплопроводности искали следующим образом. В полученных материалах сверлом высверливалось отверстие, глубиной 10 см и диаметром 1 см. Далее датчик прибора МИТ-1 (Мобильный измеритель теплопроводности) опускали в отверстие и, построив температурные режимы датчика и образца, осуществляли прогрев в зависимости от связующего материала. Экспериментальные данные, полученные прибором, отображены на рисунке 2

Теплопроводность, Вт/м*К.

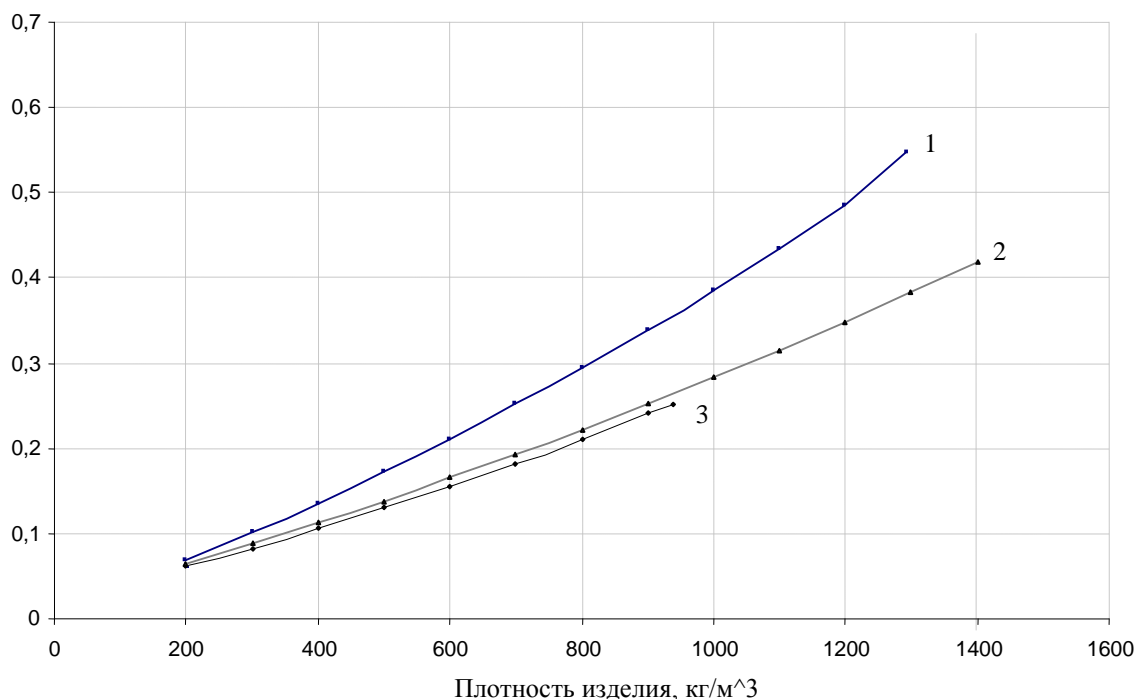


Рисунок 2 – График зависимости коэффициента теплопроводности от плотности изделий: 1-Вермикулит и керамическое связующее; 2-Вермикулит и стекло; 3-Вермикулит и фосфорная кислота

Вышеуказанный коэффициент теплопроводности вермикулита и материалов на его основе позволяют рассматривать его как перспективный материал для изготовления в качестве заполнителя при изготовлении теплоизоляционно-конструкционных изделий.

Следует отметить, что выбор наибольшей крупности зерен вспученного вермикулита при изготовлении изделий обуславливался температурой их применения и степенью пластичности вермикулито-глиняной массы. В изделиях для высокотемпературной изоляции, изготавливаемых из жестких или мало пластичных смесей, лучшие результаты дало применение средне и мелкозернистого вермикулита с максимальной крупностью зерен 5 мм. Использование крупнозернистого вермикулита было нецелесообразно, так как при высоких температурах коэффициент теплопроводности вермикулито-керамических изделий будет высоким за счет конвективного теплообмена в крупных зернах. Кроме того, при перемешивании смеси с малой пластичностью крупные зерна вермикулита в большей степени подвергались разрушению, чем мелкие, и, как следствие этого, масса получалась плотной, а изделия тяжелыми.

Теперь приведем сравнительную характеристику коэффициентов теплопроводности вермикулита и асбеста/5/ (рис.3)

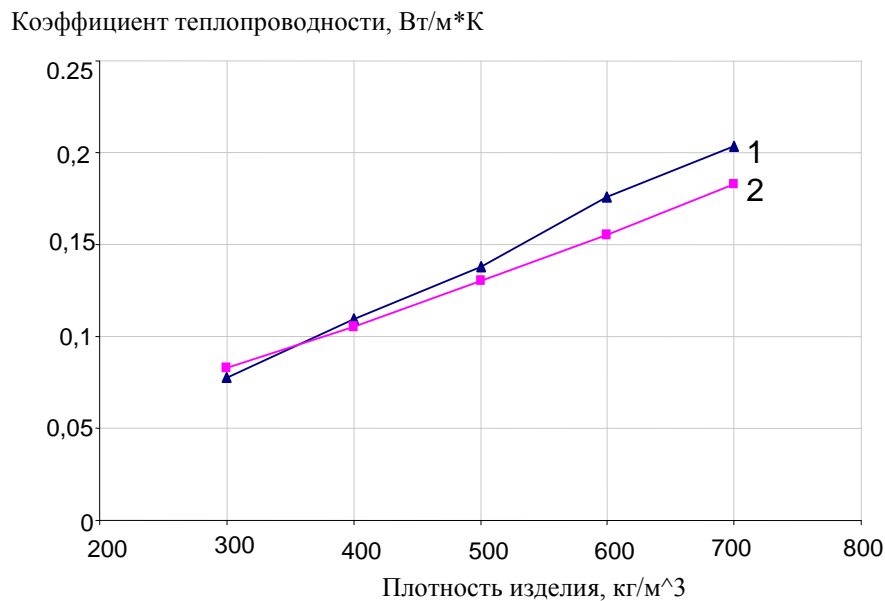


Рисунок 3 – График сравнительной характеристики вермикулита и асбеста: 1 – асбест (справочные данные), 2 – вермикулит (экспериментальные данные).

Измерив по используемой в этой работе методике теплопроводность керамических изделий на основе вермикулита, и, сравнив их со справочными данными теплопроводности изделий на основе асбеста, можно сказать, что изделия на основе исследуемого минерала не уступают по своим теплоизолирующим свойствам, изделиям из асбеста, использующиеся в промышленности. Вермикулит может заменить в промышленности асбест, и разработки в этом направлении находятся на правильном пути.

1. Суворов, С. А. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе вермикулита / С. А. Суворов. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. №12. С. 25-31.
2. Дубенецкий, К. Н. Вермикулит, свойства и применение / К. Н. Дубенецкий, А. П. Пожнин. – Л.: Изд-во литературы по строительству, 1971. С. 41-71.
3. Дубенецкий, К. Н. /Новый теплоизоляционный материал / К. Н. Дубенецкий, А. П. Пожнин, Ю. М. Тихонов. // Пожарное дело. – 1967. №6. С. 32-44.
4. Кальянов, Н. Н. Вермикулит и перлит – пористые заполнители для теплоизоляционных изделий и бетонов / Н. Н. Кальянов, А. Н. Мерзляк. - М.: Госстройиздат, 1961. С. 56-59.
5. Миснар, А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей и газов / А. Миснар. - 1968. С. 227-247.